



3

⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 28 675 A 1**

⑨ Int. Cl.7:
C 08 L 75/04
C 08 K 3/10
C 08 K 5/56

⑮ Aktenzeichen: 199 28 675.2
⑫ Anmeldetag: 23. 6. 1999
⑬ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

DE 199 28 675 A 1

⑪ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑰ Erfinder:
Airt, Andreas, 67273 Weisenheim, DE; Rodewald,
Dieter, Dr., 67059 Ludwigshafen, DE; Schupp,
Thomas, Dr., 49356 Diepholz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Verwendung von Metallsalzen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten
⑥ Die Erfindung betrifft die Verwendung von Salzen der
Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Deaktivie-
rung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Po-
lyadditionsprodukten.

DE 199 28 675 A 1

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Anwesenheit von Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmitteln, Zusatzstoffen, und/oder Hilfsmitteln ist allgemein bekannt.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z. B. Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethylendiamin oder Isophorondiamin.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung primärer Amine signifikant beeinflusst, ist die Art und Menge der verwendeten Katalysatoren. Wie in diversen Experimenten nachgewiesen werden konnte, katalysieren die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren, in erheblichem Maße auch die hydrolytischen Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine ganz entscheidende Voraussetzung für die Hydrolyse der Urethan- und Hamstoffbindungen. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß die Effizienz der Hydrolyse in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators abhängig ist, sowie der Tatsache, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material herausmigrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminalkalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen Gruppen wie OII- und NH₂ beschleunigen die Aminbildung durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende PUR-Netzwerk und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil geringerer Geruchs- und Foggins auf als die entsprechenden PUR-Produkte, die ohne Katalysatoren hergestellt wurden. Diese Katalysatoren sind jedoch gipproblematisk auf, da die Katalysatoren nicht nur die primären und sekundären Aminen als Startmoleküle herzustellen, sondern auch die Rezeptoren mit Polymeren zu bilden. Derartige Polymere kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Rezepturen mit solchen Bestandteilen, die als Spezialanwendungen besonderen feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, kann die Bildung von primären Aminen als Spaltprodukte nicht ausgeschlossen werden. Bei Schaumstoffen mit Aminalkalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen diese aus dem Schaumstoff während der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des Schaumstoffes. Bei solchen gegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung zu wesentlich geringeren Amingehalten. Schaumstoffen führen feucht-warmen Bedingungen zu einer wesentlichen Reduzierung der Amingehalte.

Um speziell bei solchen PUR-Produkten, die feucht-warmen Bedingungen ausgesetzt sind, die hydrolytische Spaltung von Urethan- und Hamstoffbindungen und damit die Bildung primärer Amine zu vermindern, war es notwendig, Additive zu finden, die die verwendeten Aminoskatalysatoren durch Deaktivierung in ihrer Effizienz zur Bindungsspaltung behindern. Die Additive sollten dabei die Schäumreaktion nicht wesentlich beeinflussen.

[illegible]

Zudem neigen diese isocyanatarmen Systeme einer Gesundheitsgefahr durch Auftreten von freiem Isocyanat dar. Und stellen somit ein erhöhtes Gesundheitsrisiko dar. Die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten zur Herstellung von Polyurethan-DE-A 32 32 40 führt zu einer verbesserten Stabilität und Reißdehnung aufweisen. Salze von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten werden hierin als Katalysatoren für die NCO/Wasser-Reaktion verwendet. In einem α,β -ungesättigten Esteranalog wird beschreiben, dass die Verbindungen aufgrund des Vorliegens von olefinischen Doppelbindungen zur Polymerisation neigen, befähigt sind. Gruppen zur Addition von Aminogruppen, die während der langsamen Schäumreaktion entstehen, befähigt sind. Nachteilig an diesen Verbindungen ist ihre katalytische Wirkung, die die Amine in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amine in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch. Die katalytische Wirkung von Additiven zur Reduzierung der Amine in fertigen PUR-Schäumen ist jedoch.

65 führt. Die katalytische Wirkung von Additiven zu einer weiteren und beschleunigten Bildung primärer Amine tunft, nicht erwünscht, da dies wie oben beschrieben zu steifen thermoplastischen Polyurethanen mit verbesserter "meil strength" in der W09623826 wird. Die Darstellung von Metall-Katalysatoren und der Zugabe eines Deaktivators für den deaktivierbaren Metall-Katalysator wird durch die Zugabe eines deaktivierbaren Metall-Katalysators zu unterdrücken, beschrieben. Eine Verbesserung der Hydrolysestabilität und damit der Alterung wird nicht beschrieben. Bei den genannten Katalysatoren handelt es sich um

Zinnverbindungen, die über Deaktivatoren wie Säuren, speziell auf Phosphorbasis, antioxidante Metall-Deaktivatoren wie gehinderte phenolische Polyamine, phenolische Hydrazine oder phenolische Oxime deaktiviert werden. Über eine Deaktivierung von tertiären Annikatalysatoren wird in diesem Dokument nicht berichtet. Der Deaktivator wird bevorzugt in gekapselter Form eingesetzt und muß in einem aufwendigen technischen Verfahren hergestellt werden. Wünschenswert wäre der einfache Zusatz von Additiven in die Isocyanat- oder Polyolkomponente.

Der Einsatz von Metallsalzen insbesondere als Katalysatoren in Polyurethansystemen ist allgemein bekannt und in den Schriften DE-A 13 00 281, DE-A 24 34 185 und US 3 450 648 beschrieben. Die DE-A 27 31 925 beschreibt Komplexe aus Aminen und Metallen zur Verbesserung des Flammschutzes.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, aminische Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, zu deaktivieren und damit die Bildung primärer Amine, insbesondere primärer aromatischer Amine, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zu vermindern. Es sollten somit Additive erfunden werden, die in der Lage sind, den Gehalt an primären, bevorzugt primären aromatischen Aminen insbesondere in PUR-Weichschäumenstoffen zu reduzieren.

Diese Aufgabe konnte durch die Verwendung der eingangs beschriebenen Salze der Metalle der II. und/oder VIII Nebengruppe, im folgenden auch allgemein als Metallsalze bezeichnet, gelöst werden. Unter dem Begriff "Salze der Nebengruppe" im folgenden auch allgemein als Metallsalze bezeichnet, gelöst werden. Unter dem Begriff "Salze der Nebengruppe bzw. "Metallsalze" sind auch die Kationen der erdungsgeographischen Metalle Salze werden bevorzugt bereits damit Gegenstand der beanspruchten technischen Lehre. Die erdungsgeographischen Metallsalze werden bevorzugt bereits in den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, bevorzugt Polylurethane, die gegebenenfalls Isocyanurat und/oder Harstoffstrukturen aufweisen können, besonders bevorzugt Polyurethan-Metallsalze eingesetzt.

Die Metallsalze wird erreicht, daß die Metallionen mit tertiären Aminen,

[illegible]

Als erfindungsgemäße Verbindungen können allgemein bekannte Salze der Metalle, beispielsweise Salze von anorganischen und/oder organischen Säuren, z. B. Mineralsäuren, der dargestellten Nebengruppen verwendet werden, beispielsweise Salze der folgenden Metalle: Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ag, Pd, Rh, bevorzugt Cu-, Ni- und/oder Fe-Salze, wobei die Metalle jegliche stabile Oxidationsstufe aufweisen können.

Als Anion in den Metallsalzen können allgemein übliche Anionen vorliegen, beispielsweise Chlorid, Sulfat, Nitrat und/oder Carboxylate mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Des weiteren können Salze komplexierter Kationen derselben Metalle mit komplexen Liganden wie z. B. Monoalkylamine, Diamine, Diamidamine, Phenantrolin, Acetylaceton, aromatische Phosphine bzw. Triphenylphosphan, aliphatische Phosphine, Triäthylphosphan, Silylaldehyd und/oder 1,4-Diazaphosphine bzw. Triphenylphosphan, aliphatische Phosphine, tertiäre Amine als Liganden verwendet werden. Beispielsweise butadien derivative zum Einsatz, wobei bevorzugt die tertiären Amine als Liganden verwendet werden. Beispielsweise kommen als Metallsalze bzw. deren Komplexe Nickel(II)-sulfat, Fe(II)-chlorid, Fe(II)-chlorid, Cu(II)-chlorid, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-chlorid, Cu(II)-naphthenat, Fe(II)-chlorid, Cu(II)-chlorid, Fe(II)-chlorid, Cu(II)-acetat-Ethylendiamin-komplex, Fe(II)-chlorid, Cu(II)-naphthenat (unter dem Begriff Ferriol allgemein als Redoxindikator bekannt), Ethylenbis-triphenylphosphankomplex, (Glyoxal-bis(cyclohexylimin))bezorgt-Kupfer(II)-komplex.

Als Komplex-Ligand des Metall-Ligand-Komplexes sind bevorzugt so zu wählen, daß das Zentralatom des Komplexes mit primären aromatischen Aminen bzw. tertiären aliphatischen Aminen Komplex bilden kann bzw. deren Oxidation katalysieren kann. Bevorzugt ist der Komplex zwischen MDA und/oder TDA bzw. deren metallischen Katalysatoren und dem Metallkation der eingesetzten Komplexe stabiler, d. h. die Dissoziationskonstante größer, als dies für das eingesetzte Komplexkation der Fall ist.

Bevorzugt werden Cu(II)-sulfat, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-acetat, Fe(II)-Phenantrolinkomplex, Cu(II)-Acetat-Ethylendiamminkomplex, Cu(II)-Soligen, Cu(II)-naphthalen und/oder Cu(I)-nitratobis(triphenylphosphankomplex als Metallsalz verwendet.

Die erfindungsgemäßen Metallsalze werden zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemeinem bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln verwendet. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellig, weiche, halbhart- oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethane lastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Metallsalze hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Metallsalze in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanallastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, beispielsweise als Polierstoffen für Möbel und Teppiche oder Matratzen, insbesondere Krankenheummatratzen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

Zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Metallsalze bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe aus den Metallsalzen und den gegenüber Isocyanaten reaktiven Ver-

Beispiele

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probenwürfel der zu testenden Schaumstoffe mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90% rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit zur Bildung primärer aromatischer Amine kommen. Das gebildete Amin wurde anschließend mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode extrahiert. Hierzu wurde der Schaum mit 10 ml. Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wurde zwei mal wiederholt und der Meßkolben I wurde bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA/TDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen MDA/TDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA/TDA im PUR-Schaumstoff.

Beispiel 1

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend als Vergleichssystem 1 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 x 40 x 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem Ethylenoxid (EO)/Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
3,31 Teile Wasser,
0,8 Teile Aminopropylimidazol,
0,6 Teile Lupragen® N 107, OHZ: 421 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch von 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

Dieses System beinhaltet als einbaubare Katalysatoren Aminopropylimidazol und Lupragen® N 107 (BASF Aktiengesellschaft). Es wurde ausgewählt, um die besondere Wirksamkeit, der zugesetzten Additive bei PUR-Rezepturen mit einbaufähigen Katalysatoren und katalytisch aktiven Spacerpolyolen zu verdeutlichen.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 1 o.L.	< 1	< 1	5,3	67,4	5,5
Vergleichssystem 1 m.L.	397	687	7,6	57,7	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 2

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 1, mit dem Unterschied, daß in dem Wasseranteil der Polyol-Komponente zusätzlich 0,52 Gew.-Teile Cu(II)-sulfat gelöst wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 1 o.L.	< 1	< 1	5,7	66,7	4,9
Testsystem 1 m.L.	57	135	7,7	59,4	4,3

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 3

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 2, mit dem Unterschied, daß in dem Wasseranteil der A-Komponente zusätzlich 1 Gew.-Teil Ni(II)-sulfat gelöst wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 2 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 2 m.L.	73	176

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 4

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 3, mit dem Unterschied, daß die Polyol-Komponente zusätzlich 4,26 Gew.-Teile einer Lösung eines Cu(II)-acetat-Ethylendiaminkomplexes (22,3 Gew.-% in Wasser) enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]
Testsystem 3 o.L.	< 1	< 1	5,5	65,0
Testsystem 3 m.L.	24	57	5,6	60,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 5

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 4, mit dem Unterschied, daß die Polyol-Komponente zusätzlich 0,05 Gew.-Teile einer Lösung von Fe(II)-Phenanthrolin (w = 1,73 Gew.-% in Wasser) enthält.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]
Testsystem 4 o.L.	< 1	< 1	4,5	67,3
Testsystem 4 m.L.	42	97	5,1	61,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung
m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 6

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 5, mit dem Unterschied, daß der A-Komponente zusätzlich 2,7 Gew.-Teile Cu(II)-Soligen; d.h. Cu(II)-Naphthenat (8 Gew.-% in Terpentinersatz), (Fa. Borchers) zugegeben wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]
Testsystem 5 o.L.	< 1	< 1
Testsystem 5 m.L.	39	106

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 7

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 1), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 6, mit dem Unterschied, daß in der Polyol-Komponente zusätzlich 2,05 Gew.-Teile Cu(I)-nitratobis(phenylphosphankomplex) fein dispergiert wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 6 o.L.	< 1	< 1	4,4	67,5	4,7
Testsystem 6 m.L.	73	163	7,5	60,1	3,9

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 8

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes, nachfolgend als Vergleichssystem 2 bezeichnet, durch Vermischen von 750 g A-Komponente mit 354 g B-Komponente (Index 90) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform (40 × 40 × 10 cm), wobei sich die Komponenten folgendermaßen aufbauen:

A-Komponente

97 Teile eines Polyols mit der Hydroxylzahl (OHZ) von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2, 3 und einem Ethylenoxid (EO)/Propylenoxid (PO)-Verhältnis von 14/86,
 3 Teile eines Polyols mit der OHZ 42 mg KOH/g, eine mittlere Funktionalität von 3 und einem PO/EO-Verhältnis von 30/70,
 3,31 Teile Wasser,
 0,22 Teile Diazabicyclo[2.2.2]octan,
 0,14 Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),
 0,5 Teile Tegostab B 8631 (Goldschmidt).

B-Komponente

Mischung aus einem Polymer-MDI mit einem Anteil von 50% und einem Gemisch aus 2,4'-MDI und 4,4'-MDI im Verhältnis 1 : 1 mit einem Anteil von 50%.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Vergleichssystem 2 o.L.	< 1	< 1	4,4	67,1	5,0
Vergleichssystem 2 m.L.	32	78	5,4	62,1	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 9

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 7, mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 4,26 Gew.-%e einer Lösung eines Cu(II)-acetat-Ethylendiaminkomplexes (22,3 Gew.-% in Wasser) enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 7 o.L.	< 1	< 1	4,3	65,2	4,6
Testsystem 7 m.L.	8	22	4,1	63,3	4,3

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 10

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 8 mit dem Unterschied, daß die Polyolkomponente 0,105 Gew.-%e einer Lösung von Fe(II)-Phenantrolin (1,73 Gew.-% in Wasser) enthielt.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 8 o.L.	< 1	< 1	4,5	67,1	4,4
Testsystem 8 m.L.	8	22	3,8	66,5	4,4

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Beispiel 11

Herstellung eines Polyurethan-Weichschaumstoffes in Analogie zu 8), nachfolgend bezeichnet als Testsystem 9, mit dem Unterschied, daß in der Polyol-Komponente zusätzlich 2,05 Gew.-%e Cu(II)-nitratobis(phenylphosphankomplex) fein dispergiert wurden.

	4,4'-MDA [mg/kg Schaum]	2,4'-MDA [mg/kg Schaum]	DVR [%]	RPE [%]	Stauch- härte [kPa]
Testsystem 9 o.L.	< 1	< 1	3,2	68,5	5,3
Testsystem 9 m.L.	22	59	5,1	63,5	4,6

o.L.: ohne Feucht-Wärmelagerung

m.L.: nach Feucht-Wärmelagerung

Bei den in den Tabellen der Beispiele angegebenen Abkürzungen handelt es sich im folgenden um:

4,4'-MDA: 4,4'-Diaminodiphenylmethan

2,4'-MDA: 2,4'-Diaminodiphenylmethan

DVR: Druckverformungsrest, gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, gemessen nach DIN 53573

Stauchhärte: gemessen nach DIN 53577 bei 40% Verformung des Formkörpers

Diskussion der Ergebnisse

Wie die MDA-Gehalte in den angegebenen Testsystemen zeigen, führt der Zusatz von Schwermetallsalzen zu deutlich reduzierten MDA-Gehalten verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ohne Zusatz von Schwermetallsalzen, indem die Schwermetallsalze zu einer Deaktivierung der vorhandenen tertiären Aminkatalysatoren beitragen. Da der katalytisch aktive Stickstoff durch Ausbildung eines Amin-Metallkomplexes nunmehr blockiert ist, ist seine Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant vermindert. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen

Schwermetallsalze werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten und somit auch weniger primäre aromatische Amine gebildet. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren aromatischen Aminen, sondern auch in einem deutlich geringeren Verlust der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe (Testsysteme) nach Feucht-Wärmelagerung. Wie die Tabellen weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Härte und der Rückprallelastizität nach der Feucht-Wärmelagerung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die zugesetzten Schwermetallsalze eignen sich demnach in hervorragenderweise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine als Spaltprodukte in Polyurethanprodukten. Zudem sind die zugesetzten Schwermetallsalze dazu befähigt, Komplexe mit bereits gebildeten primären Aminen zu bilden, so daß diese in komplexierter und damit nicht extrahierbarer Form in der Schaumstoffmatrix vorliegen. Ein weiterer Vorteil, der bei Betrachtung der Beispiele deutlich wird, ist die Verbesserung der Druckverformungsreste und der Rückprallelastizität bereits vor der Feucht-Wärmelagerung. Die verwendeten Schwermetallsalze eignen sich neben ihrer Funktion als Hydrolysestabilisatoren auch als Additive zur Herstellung von Additiven mit verbessertem Druckverformungsrest (geringere DVR-Werte im fertigen Schaumstoff) und erhöhter Rückprallelastizität.

Patentsprüche

1. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Deaktivierung von aminischen Katalysatoren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
2. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Reduzierung des Gehaltes an primären Aminen in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
3. Verwendung von Salzen der Metalle der I, II und/oder VIII Nebengruppe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 in Polyurethanweichschaumstoffen.
6. Verwendung von Cu-, Ni-, Co-, Fe- und/oder Zn-Salzen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
7. Verwendung von Cu-, Ni-, Co-, Fe- und/oder Zn-Salzen, in denen das Metallion komplexiert vorliegt, gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.
8. Verwendung von Cu(II)-sulfat, Ni(II)-sulfat, Cu(II)-acetat, Fe(II)-Phenantrolinkomplex, Cu(II)-Acetat-Ethylen-diaminkomplex, Cu(II)-naphthenat und/oder Cu(I)-nitratobis(phenylphosphankomplex) gemäß Anspruch 1, 2 oder 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.